



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05001123 A**

(43) Date of publication of application: 08 . 01 . 93

(51) Int. Cl

**C08F299/04  
C08G 63/52**(21) Application number: **03156679**

(22) Date of filing: 27 . 06 . 91

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**(72) Inventor: **TOMOKUNI HIDEHIKO  
KAWABATA YOSHICHIKA  
MOTOMIYA SHIGERU  
HAMA YOSHIFUMI****(54) UNSATURATED POLYESTER RESIN  
COMPOSITION, SHEETLIKE MOLDING  
MATERIAL USING THE SAME COMPOSITION,  
MOLDING AND MOLDED ARTICLE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the composition useful as a fiber-reinforced molding material, having a specific melt viscosity, excellent compatibility with styrene and physical properties after middle-temperature molding by using a specific unsaturated polyester and a polymerizable unsaturated monomer.

**CONSTITUTION:** (A) An unsaturated polyester comprising (i) 1,4-Butanediol as a glycol component and (ii) an unsaturated dicarboxylic acid and optionally (iii) a

saturated dicarboxylic acid as an acid compound, wherein, when the component (iii) is not used as the acid component, 50-100mol% component (i) is used in the whole glycol components, and when the component (iii) is used as the acid component and when the component (iii) is straight-chain aliphatic symmetric, 50-100mol% component (i) is used and 70mol% component (ii) is used in the whole acid components, and when the component (iii) is aromatic symmetric, 50-100mol% component (i) is used, and when the component (iii) is straight-chain aliphatic symmetric or aromatic symmetric, 60-100mol% component (i) is used, is blended with (B) a polymerizable monomer to give the objective composition having 100 poise melt viscosity at 80°C.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

8

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1123

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/04	MR Z	7442-4 J		
C 0 8 G 63/52	N P G	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平3-156679	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成3年(1991)6月27日	(72)発明者	友国 英彦 大阪府泉大津市東助松町3-3-31
		(72)発明者	川端 善周 大阪府岸和田市中井町2-16-1
		(72)発明者	本宮 滋 大阪府泉南郡熊取町大字七山411-296
		(72)発明者	浜 善文 大阪府堺市新金岡町3-4-1-204
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂組成物、それを用いるシート状成形材料、成形方法及び成形物

(57)【要約】

【構成】(A)1,4-ブタンジオールと不飽和ジカルボン酸とを主成分とする不飽和ポリエステルと(B)重合性不飽和単量体とからなる80℃での熔融粘度が100ポイズ以下であることを特徴とするシート状成形材料用不飽和ポリエステル樹脂組成物及びそれを用いる成形材料、及びその成形方法。

【効果】本発明は、常温での柔軟性、スチレンモノマとの相溶性性と、成形材料のフィルム剥離性および40～80℃の中温での流動性に優れるので、オープンモールドでの中温成形に適したシート状の成形材料を提供できる。さらに、中温と減圧、接触圧程度で型に賦形し成形できる新規成形法を提供できるので、省設備投資、省エネルギーといった工業的意義を可能にする。また、モノマー揮散臭等、裁断および型への固定が容易にかつ清潔に実施できるので作業環境性にも優れ、作業環境問題を解決しFRPの成形サイクルの効率化を図ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】グリコール成分として1, 4-ブタンジオールを用い、酸成分として不飽和ジカルボン酸を主成分とし、必要により飽和ジカルボン酸を併用する不飽和ポリエステル樹脂組成物において、

(イ) 酸成分に飽和ジカルボン酸を併用しない場合、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが50～100モル%であること、

(ロ) 酸成分に飽和ジカルボン酸を併用する場合、  
(ロ-1) 併用するのが直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸の時、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが50～100モル%で、全酸成分中、不飽和ジカルボン酸が70モル%以上であること、

(ロ-2) 併用するのが芳香族対称性飽和ジカルボン酸の時、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが50～100モル%で、

(ロ-3) 併用するのが直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸と芳香族対称性飽和ジカルボン酸とである時、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが60～100モル%であることからなる不飽和ポリエステル (A) と、重合性単量体 (B) からなる80℃での熔融粘度が、100ポイズ以下であることを特徴とする結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】請求項1の結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物と繊維強化材とから成ることを特徴とするシート状成形材料。

【請求項3】請求項2の成形材料をオープンモールドで用いることを特徴とする成形方法。

【請求項4】請求項2の成形材料を用いることを特徴とする成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、不飽和ポリエステル樹脂組成物、それを用いたシート状成形材料、成形方法およびその成形物に関し、詳細には従来の射出成形やプレスを用いた高温高压成形の欠点を改善した新規オープンモールド成形法、即ち40～80℃の中温成形法を可能にするための常温での柔軟性、スチレンとの相溶性、中温成形後物性に優れる結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物とそれを用いた繊維強化シート状成形材料、成形方法及び成形物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のFRP成形法である射出成形、SMCによるプレス成形に用いられる結晶性不飽和ポリエステル樹脂および成形材料としては次の物が公知であり、例えば、特開昭48-26282号公報には、グリコール成分が少なくとも70モル%以上のエチレングリコールから成り、酸成分が不飽和ジカルボン酸25～50モル%および飽和ジカルボン酸75～50モル%から成り、飽和ジカルボン酸の少なくとも80モル%がテレフタル酸

である不飽和ポリエステルと重合性単量体から成る結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

【0003】特開昭55-92719号公報には、1, 4-ブタンジオール/他のグリコール=7/3～10/0、テレフタル酸/フマル酸=5/5～1/9および、スチレン系単量体や、アリル系単量体より成る射出成形材料用樹脂組成物が開示されている。

【0004】また、特開昭58-67709号公報には、1, 6-ヘキサジオール/テレフタル酸/フマル酸/重合性単量体より成る結晶性不飽和ポリエステルを非晶性不飽和ポリエステルと混合することにより、MgO等の増粘剤を用いなくても常温で非粘着性を可能にする成形コンパウンドが開示されている。

【0005】さらに、特開昭46-9945号公報には、グリコール成分の少なくとも15モル%が1,3-ジ(2-オキシアルコキシ)ベンゼン、または1,4-ジ(2-オキシアルコキシ)ベンゼンから成り、酸成分の少なくとも25モル%が、エチレン性不飽和ジカルボン酸、および重合性単量体から成る室温で固体の自由流動性の結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

【0006】また、一般の繊維強化シート状成形材料では、熱硬化性樹脂とガラス繊維強化材、無機充填材の混合物をMgO等で増粘したSMCあるいは繊維強化材に熱硬化性樹脂を含浸したプリプレグがある。

【0007】FRP成形物を得る方法としては、SMC、BMCのようなプレスを必要とする高温圧縮成形法のほかに、オープンモールドを用いて液状樹脂で成形するハンドレイアップ、スブレイアップ法等がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のSMCや射出成形の成形材料に用いられる結晶性不飽和ポリエステル樹脂を本発明の繊維強化シート状成形材料としてオープンモールドによる減圧成形に用いると下記のような問題がある。例えば、特開昭48-26282号公報に記載されている樹脂組成物は、スチレンモノマーを含有しているにもかかわらず、非常にもろく硬い固体であり、本発明の様な柔軟な結晶性不飽和ポリエステル組成物及び柔軟なシート状成形材料とは成り得ないし、この結晶性不飽和ポリエステルは、高温熔融時においてスチレン系単量体や、アリル系単量体と相溶性が悪いため均一な成形材料を得ることが非常に困難である。また、特開昭55-92719号公報に記載されている樹脂組成物は、加熱熔融時においてスチレン系単量体や、アリル系単量体との相溶性は良好であるが、本発明が目標とするような常温で柔軟な結晶性不飽和ポリエステル樹脂が得られない。

【0009】また、特開昭58-67709号公報に記載の樹脂組成物は、結晶性不飽和ポリエステルを非晶性不飽和ポリエステルと混合することによりMgO等の増

粘剤を用いなくても常温で非粘着性を可能にする成形コンパウンドについて開示しているが、構成が異なり、また、得られたシート状成形材料はSMCによるプレス成形材料として用いられることから常温で柔軟なシート状成形材料とは成り得ない。さらに、特開昭 46-9945 号公報に記載される結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物は、重合性単量体を含むにも関わらず粉体状で用いられるためシート状成形材料とは成り得ず、原料としても高価な特殊グリコールを使用しなければならないので大量生産の場合には経済性の面で著しく不利になるなどの欠点がある。

【0010】また従来より知られているSMCなどの一般のシート状成形材料は、100～160℃の成形温度と30～60kg/cm<sup>2</sup>の成形圧力下で成形することから、オス型、メス型で一对となる合型と高圧力を供給する高価なプレスが必要となる。このため多大なイニシャルコストがかかることと成形品の形状変更が容易にできない等の欠点があった。

【0011】

【課題を解決する為の手段】そこで、本発明者らは、上記した種々の問題を解決し、従来のSMCによるプレス成形、射出成形などの高温高压成形に替わる中温成形法に用いることのできる結晶性不飽和ポリエステルを原料とした繊維強化シート状成形材料を開発するため鋭意研究を続けてきた結果、1, 4-ブタンジオール/フマル酸系及び、1, 4-ブタンジオール/テレフタル酸/フマル酸系不飽和ポリエステル等のグリコール成分を1, 4-ブタンジオールを主成分とし、酸成分を対称性飽和ジカルボン酸で置換または、グリコール成分を他の対称性グリコールで置換することにより得られる結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物の特定熔融粘度のものが常温で柔軟でスチレンモノマーとの相溶性に優れ、かつフィルム剥離可能という相反する2つの性質を有するオープンモールドによる減圧成形方法に適したシート状成形材料用樹脂組成物を見だし本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、グリコール成分として1, 4-ブタンジオールを用い、酸成分として不飽和ジカルボン酸を主成分とし、必要により飽和ジカルボン酸を併用する不飽和ポリエステル樹脂組成物において、

(イ) 酸成分に飽和ジカルボン酸を併用しない場合、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが50～100モル%であること、(ロ) 酸成分に飽和ジカルボン酸を併用する場合、(ロ-1)併用するのが直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸の時、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが50～100モル%で、全酸成分中、不飽和ジカルボン酸が70モル%以上であること、(ロ-2)併用するのが芳香族対称性飽和ジカルボン酸の時、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが50～100モル%で、(ロ-3)併用するのが直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸と芳香族対称性飽和ジカルボン酸

とである時、全グリコール成分中、1, 4-ブタンジオールが60～100モル%であることからなる不飽和ポリエステル(A)と、重合性単量体(B)からなる80℃での熔融粘度が、100ポイズ以下であることを特徴とする結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物、それと繊維強化材とから成ることを特徴とするシート状成形材料、それをオープンモールドで用いることを特徴とする成形方法、その成形材料を用いることを特徴とする成形物を提供するものである。

【0013】(構成) 本発明の組成物は、結晶性不飽和ポリエステルを66重量%含むスチレンモノマー溶液粘度が、80℃で100ポイズ以下、好ましくは10ポイズ以下、又、50℃における熔融粘度が好ましくは50ポイズ以下の中温成形方法のシート状成形材料用樹脂組成物である。

【0014】本発明の不飽和ポリエステルは、グリコール成分として1, 4-ブタンジオール(1, 4-BGと略記する)を好ましくは主成分、50モル%以上で用い、酸成分として不飽和ジカルボン酸を主成分、50モル%以上で用いるものとし、必要により飽和ジカルボン酸を併用するものである。

【0015】酸成分に飽和ジカルボン酸を併用しない場合(イ)、1, 4-BGは全グリコール成分中で50～100モル%、好ましくは60～90モル%である。酸成分に飽和ジカルボン酸を併用する場合(ロ)、(ロ-1)併用するのが直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸の時は、全グリコール成分中1, 4-BGが50～100モル%、好ましくは60～100モル%で、全酸成分中不飽和ジカルボン酸が70モル%以上である。(ロ-2)併用するのが芳香族対称性飽和ジカルボン酸の時は、全グリコール成分中1, 4-BGが50～100モル%である。(ロ-3)併用するのが直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸と芳香族対称性飽和ジカルボン酸とである時、好ましくは直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸の量は30モル%以下であり、全グリコール成分中1, 4-BGが60～100モル%である。

【0016】この範囲を外れ他のグリコールが多くなると、不飽和ポリエステルが常温で硬くなり過ぎたり、柔らか過ぎてタックがひどくシート状成形材料とならないし、重合性単量体であるスチレンとの相溶性が悪くなる。また、柔らかいと常温でかなりの粘着性となり、成形時に切断部より樹脂が流れ出したり、フィルム剥離ができなかったりする。また、80℃における熔融粘度が100poiseより大きいものであると繊維強化シート状成形材料の生産時に固化してしまったり、繊維強化材への含浸、脱泡が不良になり該成形材料の良品率が著しく低下する。さらに成形時に高温が必要になり、エネルギー費、危険性が増大すると共に高温に耐えうる成形型が必要となる。

【0017】本発明の結晶性不飽和ポリエステルのグリ

コール成分は、1, 4-BGを必須成分とし、必要により他の対称性グリコールを併用する。1, 4-BGを主成分として用いないでエチレングリコールを主として用いた場合、スチレンとの相溶性が悪くなる。

【0018】1, 4-BGと併用される他の対称性グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピオンオキサイド付加物などをあげることができる。

【0019】本発明の不飽和ジカルボン酸とは、例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。本発明の直鎖脂肪族対称性飽和ジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸などをあげることができる。

【0020】本発明に使用される重合性単量体(B)としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、プロモスチレン、*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アルコール鎖中に1~18の炭素原子を有するアクリル酸およびメタアクリル酸のエステルなどをあげることができる。好ましくは、スチレンである。

【0021】本発明の不飽和ポリエステル(A)と重合性単量体(B)との混合割合は、好ましくは(A):(B)=50~70重量%:30~50重量%である。

【0022】本発明の硬化触媒としては、特に限定するものではなく、一般公知のものを使用することができ、例えばメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイド、ベンゼンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、ジータシャリーブチルパーオキサイド、タシャリーブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキサイド)ヘキサン、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート等の過酸化触媒が挙げられ、これらの2種以上を併用しても良い。

【0023】また、過酸化触媒の他に光重合開始剤を用いることができ、光重合開始剤としては、特に限定する物ではなく、一般公知のものを使用することができ、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフ

ェノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよびアシルホスフィンオキシド系などがあげられる。無論、過酸化触媒と光重合開始剤を併用しても良い。不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常0.3~3重量部の範囲で用いることができる。

【0024】硬化促進剤としては、有機酸の金属塩類特にコバルト塩、例えばナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、アセチルアセトンコバルト等が使用される。本発明のシート状成形材料は、繊維強化材、硬化触媒、フィルム、必要に応じて無機充填材、顔料、内部離型剤、低収縮剤より成るもので、好ましくは50℃におけるASKER(C-TYPE)硬度が60以下のものである。

【0025】本発明で用いる繊維強化材とは、例えばガラス繊維、アミド、アラミド、ビニロン、ポリエステル、フェノール等の有機繊維、カーボン繊維、金属繊維、セラミックス繊維あるいはそれらの組合せである。好ましいのはガラス繊維、有機繊維である。また繊維の形態は、平織り、朱子織り、マット状等があるが、施工法、厚み保持等よりマット状が好ましい。またガラスロービングを長さ20~100mmにカットして、チョップドストランドにして使用することも可能である。

【0026】その添加量は、好ましくは成形材料中20~40重量%である。

【0027】内部離型剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の如き高級脂肪酸や高級脂肪酸エステル、アルキルリン酸エステル等の従来公知のものを挙げることができる。不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常0.5~5重量部の割合で用いることができる。

【0028】低収縮化剤としては、熱可塑性樹脂で、具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の低級アルキルエステル類、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどの単量体の単独重合体又は共重合体類、前記ビニル単量体の少なくとも1種と、ラウリルメタクリレート、イソビニルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、セチルステアリルメタクリレートよりなる単量体の少なくとも1種の共重合体などの他、セルロースアセートブチレート及びセルロースアセートプロピオネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、等がある。

【0029】本発明のシート状成形材料に用いられる無機充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、チャイナ

クレイ、ドロマイト、タルク、バライト、水酸化アルミニウム等があげられ、2種以上を併用しても良い。

【0030】本発明のシート状成形材料は、該樹脂組成物をフィルム（ポリビニルアルコール等）に塗布し、ガラスチョップドストランドを任意の長さに切断して散布し、その上を別途該樹脂を塗布したフィルムで覆いローラー等で含浸脱泡せしめることにより製造される。

【0031】本発明のシート状成形材料のオープンモールド成形法とは、繊維強化シート状成形材料の周囲を成形型の周囲に密閉、固定し、材料と成形型で密閉された空隙部を減圧により、該成形材料を型に密着させた後、賦形、硬化させる減圧成形法である。

【0032】さらに詳しくは、本発明で用いるオープンモールドによる減圧成形法は、常温でフィルム剥離可能であり、ある程度柔軟性を有する本発明の繊維強化シート状成形材料を用いて以下の（１）、（２）の方法でなされる。

【0033】（１）繊維強化シート状成形材料の周囲を成形型の周囲に直接固定した後、あるいは、加熱しながら枠で固定された繊維強化シート状成形材料を成形型の周囲に密閉、固定した後、好ましくは40～80℃で加熱し該成形材料と成形型で密閉された空隙部を減圧により、該成形材料を型に密着させて硬化させることを特徴とする成形方法。

【0034】（２）繊維強化シート状成形材料の成形型側のプラスチックフィルムのみ剥離除去した後、成形することを特徴とする（１）の成形方法。尚、本発明によるシート状成形材料は、従来のプレス成形においても中温成形が可能である。

【0035】

【実施例】以下に合成例、実施例、比較例をもって本発明を詳細に説明するが「部」、「%」は重量基準であるものとする。

【0036】実施例1

（不飽和ポリエステルUP-1の合成）攪はん機、還流冷却塔、窒素ガス導入管、温度計を備えた反応容器に表-1に示すUP-1のモル比を仕込み205℃まで昇温し、205℃で反応を進め、酸価20で反応容器中の温度を下げ、ハイドロキノンを含込み量に対して0.01部、ターシャリブチルカテコールを含込み量に対して0.005部仕込み、不飽和ポリエステルUP-1を得た。

【0037】該UP-1にスチレンモノマーを34%添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の80℃における熔融粘度は、BM型粘度計で1.30poiseであった。

（シート状成形材料の作成）UP-1にスチレンモノマーを34%添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物を、50℃の加温下で光重合開始剤（チバガイギー社製品、イルガキュア651）1%を配合し、30ミクロンの厚さのポリビニルアルコールフィルムの上に

塗布し2インチのガラスチョップドストランドを散布した後、さらに本配合物が塗布された30ミクロンの厚さのポリビニルアルコールフィルムを本配合物がガラスチョップドストランド側にくるように覆いかぶせローラーなどで含浸、脱泡した後、常温まで冷却し繊維強化シート状成形材料A-1を得た。

【0038】成形材料A-1は、厚みが3.0mmであり、ガラスチョップドストランドの含有率は約30%で50℃におけるASKER (TYPE-C) 硬度は58であった。

（成形）得られたシート状成形材料A-1を図-1のFRP型に周囲をクランプで密閉固定し、50℃で型とシート状成形材料との空隙部を400mmHgの減圧下で賦形させ、紫外線ランプにより5分間照射後、成形物B-1を得た。

【0039】実施例2

（不飽和ポリエステルUP-2の合成）表-1に示すUP-2のモル比で仕込んだ以外は、実施例1と同様にUP-2を得た。

【0040】UP-2にスチレンモノマーを34%添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の80℃における熔融粘度は、BM型粘度計で1.08poiseであった。

（シート状成形材料の作成）UP-2を常温でベンゾイルパーオキシサイドペースト（50%ジブチルフタレート）を2%配合した以外は実施例1と同様の方法で繊維強化シート状成形材料A-2を得た。A-2は、厚みが3.0mmであり、ガラスチョップドストランドの含有率は約30%で50℃におけるASKER (TYPE-C) 硬度は43であった。

【0041】（成形）得られたシート状成形材料A-2を図-1のFRP型に周囲をクランプで固定し、40℃で型とシート状成形材料との空隙部を400mmHgの減圧下で賦形させ、80℃まで昇温し、10分間保持し硬化させ成形物B-2をえた。

【0042】実施例3

（不飽和ポリエステルUP-3の合成）表-1に示すUP-3のモル比で仕込んだ以外は、実施例1と同様にUP-3を得た。UP-3にスチレンモノマーを34%添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の80℃における熔融粘度は、BM型粘度計で0.74poiseであった。

【0043】（シート状成形材料の作成）UP-3にスチレンモノマーを34%添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂を用いて、実施例1と同様の方法で繊維強化シート状成形材料A-3を得た。A-3は、厚みが3.0mmであり、ガラスチョップドストランドの含有率は約30%で50℃におけるASKER (TYPE-C) 硬度は36であった。

【0044】（成形）得られたシート状成形材料A-3を用いて実施例1と同様の方法で成形物B-3を得た。

【0045】実施例4

（不飽和ポリエステルUP-4の合成）攪はん機、還流冷却塔、窒素ガス導入管、温度計を備えた反応容器に表-1に示すUP-4のモル比及び、エステル化触媒（仕込量に対し

て 1 0 0 0 ppm) を仕込み 2 0 5 °C で反応を進め酸価 1 1 で温度を下げ、ハイドロキノン を全 込み量に対して 0 . 0 1 部、ターシャリブチルカテコールを全仕込み量に対して 0 . 0 0 5 部仕込み UP-4 を得た。

【0 0 4 6】UP-4 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の 8 0 °C における熔融粘度は、BM 型粘度計で 0 . 6 0 poise であった。

(シート状成形材料の作成) UP-4 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂を 5 0 °C の加温下で光重合開始剤 (イルガキュアー 6 5 1) 1 % を配合し、3 0 ミクロンの厚さのポリビニルアルコールフィルムの上に塗布し 2 インチのガラスチョップドストランドを散布した後、さらに本配合物が塗布された 3 0 ミクロンの厚さのポリビニルアルコールフィルムを本配合物がガラスチョップドストランド側にくるように覆いかぶせローラーなどで含浸、脱泡した後、常温まで冷却し繊維強化シート状成形材料 A-1 を得た。A-4 は、厚みが 3 . 0 mm であり、ガラスチョップドストランドの含有率は約 3 0 % で 5 0 °C における ASKER (TYPE-C) 硬度は 4 6 であった。

(成形) 得られたシート状成形材料 A-4 を図 1 の FRP 型に周囲をクランプで固定し、5 0 °C で型とシート状成形材料との空間部を 4 0 0 mmHg の減圧とし賦形させ、紫外線ランプにより 5 分間照射後、成形物 B-4 を得た。

#### 【0 0 4 7】実施例 5

(不飽和ポリエステル UP-5 の合成) 表-1 に示す UP-5 のモル比で仕込んだ以外は、実施例 4 と同様に UP-5 を得た。

【0 0 4 8】UP-5 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の 8 0 °C における熔融粘度は、BM 型粘度計で 0 . 7 5 poise であった。

(シート状成形材料の作成) UP-5 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂を用いて、実施例 4 と同様の方法で繊維強化シート状成形材料 A-5 を得た。A-5 は、厚みが 3 . 0 mm であり、ガラスチョップドストランドの含有率は約 3 0 % で 5 0 °C における ASKER (TYPE-C) 硬度は 4 4 であった。

【0 0 4 9】(成形) 得られた繊維強化シート状成形材料 A-5 を用いて、あらかじめゲルコート塗布、硬化させ、該成形材料 A-5 の型側面のフィルムを除去した以外実施例 4 と同様の方法で成形、硬化させゲルコート付き成形物 B-5 を得た。

#### 【0 0 5 0】実施例 6

(不飽和ポリエステル UP-6 の合成) 表-1 に示す UP-6 のモル比で仕込んだ以外は、実施例 4 と同様に UP-6 を得た。UP-6 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の 8 0 °C における熔融粘度は、BM 型粘度計で 1 . 8 0 poise であった。

【0 0 5 1】(シート状成形材料の作成) UP-6 にスチレ

ンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物を用いて、実施例 4 と同様の方法で繊維強化シート状成形材料 A-6 を得た。A-6 は、厚みが 3 . 0 mm であり、ガラスチョップドストランドの含有率は約 3 0 % で 5 0 °C における ASKER (TYPE-C) 硬度は 3 2 であった。

【0 0 5 2】(成形) 得られたシート状成形材料 A-6 を用いて実施例 4 と同様の方法で成形物 B-6 を得た。

#### 【0 0 5 3】比較例 1

(不飽和ポリエステル UP-7 の合成) 表-1 に示す UP-7 のモル比で仕込んだ以外は、実施例 1 と同様に UP-7 を得た。UP-7 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の 8 0 °C における熔融粘度は、BM 型粘度計で 4 2 0 poise であった。

【0 0 5 4】(シート状成形材料の作成) UP-7 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂を 5 0 °C の加温下で光重合開始剤 1 % を配合し、3 0 ミクロンの厚さのポリビニルアルコールフィルムの上に塗布し、2 インチのガラスチョップドストランドを散布した後、さらに本配合物が塗布された 3 0 ミクロンの厚さのポリビニルアルコールフィルムを本配合物がガラスチョップドストランド側にくるように覆いかぶせローラーなどで含浸、脱泡を行ったが、本作業中に固化が起こり均一なシート状成形材料が得られなかった。

#### 【0 0 5 5】比較例 2

(不飽和ポリエステル UP-8 の合成) 表-1 のモル比で仕込んだ以外は、実施例 4 と同様に UP-8 を得た。UP-8 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂の 8 0 °C における熔融粘度は、BM 型粘度計で 1 2 5 poise であった。

【0 0 5 6】(シート状成形材料の作成) UP-8 にスチレンモノマーを 3 4 % 添加して得られた結晶性不飽和ポリエステル樹脂を用いて、実施例 4 と同様の方法で繊維強化シート状成形材料 A-8 を得た。A-8 は、厚みが 3 . 0 mm であり、ガラスチョップドストランドの含有率は約 3 0 % で 5 0 °C における ASKER (TYPE-C) 硬度は 8 4 であった。

【0 0 5 7】(成形) 得られたシート状成形材料 A-8 を図-1 の FRP 型に周囲をクランプで固定し、5 0 °C で型とシート状成形材料との空隙部を 4 0 0 mmHg の減圧とし賦形を試みたが、賦形途中で固化し始め、均一な成形物が得られなかった。

#### 【0 0 5 8】比較例 3

(不飽和ポリエステル UP-9 の合成) 表-1 のモル比で仕込んだ以外は、実施例 4 と同様に UP-9 を得た。比較例 1 と同様に、8 0 °C での熔融粘度は、BM 型粘度計で 0 . 3 0 poise であった。

【0 0 5 9】(シート状成形材料の作成) 実施例 4 と同様の方法で繊維強化シート状成形材料を作成した。しか

10

20

30

40

50

し、不飽和ポリエステル樹脂組成物が時間をおいても結晶性を示さず、フィルム剥離可能なシート条成形材料を得ることができなかった。

【0060】比較例4

(不飽和ポリエステルUP-10の合成) 表-1のモル比で仕込だ以外は、実施例4と同様にUP-10を得た。比較例1と同様にして、80℃での熔融粘度はBM型粘度計で0.70poiseであった。

【0061】(シート状成形材料の作成) 実施例4と同様の方法で繊維強化シート状成形材料を作成した。しかし、不飽和ポリエステル樹脂組成物が時間をおいても結晶性を示さず、フィルム剥離可能なシート状成形材料を得ることができなかった。

【0062】比較例5

(不飽和ポリエステルUP-11の合成) 表-1のモル比で仕込だ以外は、実施例4と同様にUP-11得た。比較例1と同様にして、熔融粘度は、スチレンモノマーに均一に溶解しないために測定できなかった。

【0063】(シート状成形材料の作成) 実施例4と同様の方法で繊維強化シート状成形材料を作成しようとしたが、不飽和ポリエステル樹脂組成物が混合しないので、シート状成形材料をえることができなかった。

【0064】以上の樹脂原料比率を表1に、樹脂組成物の評価を表2に、シート状成形材料の評価を表3に示した。

【0065】

【表1】

結晶性不飽和ポリエステル合成モル比

	UP-No.	グリコール (モル%)		飽和ジカルボン酸 (モル%)		不飽和ジカルボン酸 (モル%)
		BG	EG			FA
実 施 例	UP-1	70	30			100
	UP-2	BG 100		AA 30		FA 70
	UP-3	BG 70	HG 30	AA 30		FA 70
	UP-4	BG 60	HG 40	TPA 50		FA 50
	UP-5	BG 100		AA 20	TPA 30	FA 50
	UP-6	BG 60	HG 40	AA 10	TPA 40	FA 50
比 較 例	UP-7	BG 80	EG 20			FA 100
	UP-8	BG 80	EG 20	TPA 50		FA 50
	UP-9	BG 50	EG 50	AA 50		FA 50
	UP-10	BG 50	EG 50	AA 10	TPA 20	FA 50
	UP-11	BG 30	EG 70	TPA 50		FA 50

【0066】EG:エチレングリコール

BG: 1, 4-ブタンジオール

HG: 1, 6-ヘキサンジオール

AA: アジピン酸

TPA: テレフタル酸

FA: フマル酸

【0067】

50 【表2】



	UP-No.	溶融粘度 (poise/℃)	軟化温度℃	相溶性	柔軟性
実 施 例	UP-1	1.30/80 6.8/50	100.2	○	◎
	UP-2	1.08/80 35.6/50	86.3	○	◎
	UP-3	0.74/80 1.72/50	62.6	○	○
	UP-4	0.60/80 1.35/50	53.7	○	○
	UP-5	0.75/80 17.2/50	78.5	○	◎
	UP-6	1.80/80 5.66/50	56.0	○	○
比 較 例	UP-7	420/80 不可	116.0	△	×
	UP-8	125/80 不可	126.2	△	×
	UP-9	0.30/80 0.77/50	51.2	○	×
	UP-10	0.70/80 3.39/50	52.9	○	×
	UP-11	モノマーに均一溶解不可	134.2	×	不可

軟化温度 (℃) : 不飽和ポリエステル (UP) のソリッド  
の軟化温度

相溶性 : スチレンモノマーと不飽和ポリエステルとの混  
合状態を観察した。

○ : 均一分散して相溶性良好、△ : 均一分散やや悪く相  
溶性やや悪い

× : 均一に溶解せず相溶性悪い

柔軟性 : 常温で、柔軟であるかを指での指触感で表わし  
た。

◎ : 柔軟でタックなし、○ : 柔軟でややタックあり、

× : 硬すぎる、またはタックがあり柔らかすぎる

【 0 0 6 8 】

【表 3】 シート状成形材料のASKER (TYPE-C) 硬度

シート状成形材料		樹脂組成物	50℃における ASKER (TYPE-C) 硬度	フィルム 剥離
実 施 例	A-1	UP-1	58	可
	A-2	UP-2	43	可
	A-3	UP-3	36	可
	A-4	UP-4	46	可
	A-5	UP-5	44	可
	A-6	UP-6	32	可

比較例	A-7	UP-7	溶解せず測定不可	—
	A-8	UP-8	84	可
	A-9	UP-9	30	不可
	A-10	UP-10	34	不可

【 0 0 6 9 】

10 【表 4】

		図 1 の成形型を用いた減圧成形の可否
実施例	A-1	可
	A-2	可
	A-3	可
	A-4	可
	A-5	可
	A-6	可
比較例	A-7	シート状成形材料A-7の作成不可
	A-8	不可
	A-9	片面フィルム剥離での成形不可
	A-10	片面フィルム剥離での成形不可

## 【 0 0 7 0 】 実施例 7

(平板の作成及び強度試験) A-1とA-4のシート状成形材料の周囲を平板に密着、固定し、シート状成形材料と平板との空隙部を減圧し、賦形、硬化させガラス含有率約30%、厚さ約3mmのFRP平板C-1, C-2を得た。

【 0 0 7 1 】 強度試験はJIS-K-6911により行い結果を表-5に示した。

## 【 0 0 7 2 】 比較例 6

(平板の作成及び強度試験) 不飽和ポリエステル樹脂80 10 (大日本インキ化学工業 (株) 製品) と 6 % のナフテン酸コバルト 4 重量部、5 5 % MEKPO 1 重量部、2 インチのガラスチョップドストランドを用いてハンドレイアップによりガラス含有率約30%、厚さ約3mmのFRP平

板C-3を得た。

【 0 0 7 3 】 強度試験はJIS-K-6911により行い結果を表-5に示した。

## 【 0 0 7 4 】 比較例 7

(平板の作成及び強度試験) ディックマット-2550 (大日本インキ化学工業 (株) 製 SMC) を用いて成形温度 140℃、チャージ面積70%、成形圧力100kg/cm<sup>2</sup>、加圧時間 5 分でガラス含有率約30%、厚さ約3mmのFRP平板を得た。

【 0 0 7 5 】 強度試験は、JIS-K-6911により行い結果を表-5に示した。

## 【 0 0 7 6 】

【表 5】

表-5 平板の強度物性

	曲げ強度 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	曲げ弾性率 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	引張り強度 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	引張り弾性率 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	ガラス含有率 (%)
C-1	18.5	850	9.5	900	30.2
C-2	17.3	860	10.1	940	30.1
C-3	17.5	880	9.6	930	30.8
C-4	19.0	1050	8.0	1150	29.5

## 【0077】

【発明の効果】本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、スチレンモノマーとの相溶性に優れ、常温での柔軟性、非粘着性に優れるものである。

【0078】さらに、本発明は、この結晶性不飽和ポリエステル樹脂組成物を用いることにより、常温での柔軟性、固体状性と、フィルム剥離性および40～80℃の中温での流動性に優れる新規繊維強化シート状成形材料を提供し、柔軟なシート状成形材料であるため高温、高圧に耐え得るような重厚な型を必要としないオープンモールド成形法による減圧成形に用いることができ、中温と減圧、接触圧程度で型に賦形でき成形できる新規成形法を提供できるので、省設備投資、省エネルギーといった工業的意義を可能にする。

【0079】また、従来のFRP成形法であるハンドレイ

アップ、スプレイアップで問題とされるモノマー揮散臭等、裁断および型への固定が容易にかつ清潔に実施できるので作業環境性にも優れ、作業環境問題を解決しFRPの成形サイクルの効率化を図ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたオープンモールド成形型にシート状成形材料を取り付けた断面図と、成形型の上面図である。

## 【符号の説明】

- 1 シート状成形材料
- 2 FRP製オープンモールド成形型
- 3 固定枠
- 4 クランプ
- 5 空間部分
- 6 減圧口

【図1】

